# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003805

International filing date: 28 February 2005 (28.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-069368

Filing date: 11 March 2004 (11.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



28. 2. 2005

## 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2004年 3月11日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-069368

[ST. 10/C]:

[JP2004-069368]

出 願 人 Applicant(s):

新日本製鐵株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 1月20日







特許願 【書類名】 1043244 【整理番号】 平成16年 3月11日 【提出日】 特許庁長官 今井 康夫 殿 【あて先】 C22C 38/00 【国際特許分類】 C21D 9/46 C22C 38/58 【発明者】 名古屋製鐵所 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社 【住所又は居所】 内 谷口 裕一 【氏名】 【発明者】 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所 【住所又は居所】 内 【氏名】 野中 俊樹 【発明者】 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所 愛知県東海市東海町5-3 【住所又は居所】 内 松村 賢一郎 【氏名】 【発明者】 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所 愛知県東海市東海町5-3 【住所又は居所】 内 安田 裕喜 【氏名】 【特許出願人】 000006655 【識別番号】 新日本製鐵株式会社 【氏名又は名称】 【代理人】 100099759 【識別番号】 【弁理士】 青木 篤 【氏名又は名称】 【電話番号】 03-5470-1900 【選任した代理人】 100077517 【識別番号】 【弁理士】 【氏名又は名称】 石田 敬 【選任した代理人】 【識別番号】 100087413 【弁理士】 【氏名又は名称】 古賀 哲次 【選任した代理人】 【識別番号】 100113918 【弁理士】 【氏名又は名称】 亀松 宏 【選任した代理人】 【識別番号】 100082898 【弁理士】 【氏名又は名称】 西山 雅也 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 209382

【納付金額】

21,000円

ページ: 2/E

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 要約書 1

【包括委任状番号】 0018106

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

質量%で、 $C:0.01\sim0.3\%$ 、 $Si:0.005\sim0.6\%$ 、 $Mn:0.1\sim3.3\%$ 、 $P:0.001\sim0.06\%$ 、 $S:0.001\sim0.01\%$ 、 $Al:0.01\sim1.8\%$ 、 $N:0.0005\sim0.01\%$ を含有し、残部Ferror eおよび不可避的不純物からなり、金属組織がフェライトと面積率で5%以上60%以下の焼戻しマルテンサイトからなることを特徴とする成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板。

## 【請求項2】

前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、質量%で、更に、 $Mo:0.05\sim0.5\%$ 、 $V:0.01\sim0.1\%$ 、 $Ti:0.01\sim0.2\%$ 、 $Nb:0.005\sim0.05\%$ 、Cu:1.0%以下、<math>Ni:1.0%以下、Cr:1.0%以下、 $Ca:0.0003\sim0.005\%$ 、 $REM:0.0003\sim0.005\%$ 、 $B:0.0003\sim0.002\%$ のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板。

#### 【請求項3】

更に、前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、A1を質量%で、0.25~1.8%の範囲で、Si,A1の質量%と、狙いの引張強度(TS)が下記1式を満足することを特徴とする請求項1または2記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板。

(0.0012×[TS 狙い値] -0.29-[Si])/1.45<Al<1.5-3×[Si]・・・1式 [TS 狙い値] :鋼板の引張強度設計値(MPa)、[Si]:Si質量%、Al:Al質量%

#### 【請求項4】

質量%で、 $C:0.01\sim0.3\%$ 、 $Si:0.005\sim0.6\%$ 、 $Mn:0.1\sim3.3\%$ 、 $P:0.001\sim0.06\%$ 、 $S:0.001\sim0.01\%$ 、 $A1:0.01\sim1.8\%$ 、 $N:0.0005\sim0.01\%$ を含有し、残部Fe および不可避的不純物からなるスラブを熱延後冷延し、溶融亜鉛めっき加熱工程に $TAc_1\sim Ac_3+100$  Cの温度に加熱し、 $300\sim30$  分保持後、1 C/s以上の冷却速度で $450\sim600$  Cの温度に冷却し、次いでこの温度で溶融亜鉛めっき処理を施し、その後 1 C/s以上の冷却速度でマルテンサイト変態点以下の温度まで冷却した後、200 C以上 500 C以下の温度に  $100\sim10$  C以下の温度に  $100\sim10$  C以下の温度に  $100\sim10$  C以下の強戻してルテンサイトからなる金属組織を有 することを特徴とする成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

## 【請求項5】

前記溶融亜鉛めっき処理後に、合金化処理を施すことを特徴とする請求項4記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

#### 【請求項6】

前記亜鉛めっき層または合金化亜鉛めっき層上に、更に、クロメート処理、無機皮膜処理、化成処理、樹脂皮膜処理の何れか1種または2種以上の後処理を施すことを特徴とする請求項4または5記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

#### 【請求項7】

前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、質量%で、更に、 $Mo:0.05\sim0.5\%$ 、 $V:0.01\sim0.1\%$ 、 $Ti:0.01\sim0.2\%$ 、 $Nb:0.005\sim0.05\%$ 、Cu:1.0%以下、<math>Ni:1.0%以下、Cr:1.0%以下、 $Ca:0.0003\sim0.005\%$ 、 $REM:0.0003\sim0.005\%$ 、 $B:0.0003\sim0.002\%$ のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項4 $\sim$ 6の何れかの項に記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

#### 【請求項8】

更に、前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、Alを質量%で、 $0.25\sim1.8\%$ の範囲で、Si, Alの質量%と、狙いの引張強度(TS)が下記1式を満足することを特徴とする請求項 $4\sim7$ の何れかの項に記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

(0.0012×[TS 狙い値] -0.29-[Si])/1.45<Al<1.5-3×[Si]・・・1式 [TS 狙い値] :鋼板の引張強度設計値 (MPa)、[Si]:Si質量%、Al:Al質量%

#### 【請求項9】

前記冷延から溶融亜鉛めっき加熱工程の間に、Ni, Fe, Co, Sn, Cuのうちの 1種または 2種以上のプレめっきを鋼板片面当たり 0. 0 1  $\sim$  2. 0 g/ $m^2$  施すことを特徴とする請求項 4  $\sim$  8 の何れかの項に記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

#### 【請求項10】

前記プレめっきの前に鋼板を酸洗処理を施すことを特徴とする請求項9記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

#### 【書類名】明細書

【発明の名称】成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板およびその 製造方法

## 【技術分野】

## [0001]

本発明は、成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## [0002]

近年、自動車の燃費向上、車体軽量化がより一層要求されつつあり、軽量化のために高強度鋼板のニーズが高まっている。しかし、この高強度鋼板は強度の上昇に伴い成形が困難となり、特に、鋼材の伸びが低下する。これに対し、最近では強度と伸びの双方が高いTRIP鋼(高残留オーステナイト鋼)が自動車の骨格部材に使用されるようになってきている。

## [0003]

しかし、従来のTRIP鋼は1%を超えるSiを含有するために、めっきが均一に付着しにくく、適用可能な部材は限定される。更に、残留オーステナイト鋼において高強度を維持するためには多量のC添加が必要であり、ナゲット割れ等の溶接上の問題があった。このため、Si量低減を目的とした溶融亜鉛めっき高強度鋼板が特許文献1で提案されている。しかし、この技術ではめっき性と延性の向上は望めるものの、前述した溶接性の改善は望めない上に、TS  $\geq$  980MPaのTRIP鋼では非常に高い降伏応力となるため、プレス時などで形状凍結性が悪化するという問題があった。そこで、DP鋼(複合組織鋼)で上記問題を解決すべく本発明者らは先に特許文献2にて、Si,Al,TSバランスを特定の範囲とし、降伏応力の低いDP鋼で、これまで以上の伸びが確保できる溶融亜鉛めっき高強度鋼板を工業的に製造できる技術を提案した。

## [0004]

ところが、最近においては、部材によっては加工穴部を拡張してフランジを形成させる バーリング加工が行われる部材も少なくなく、穴拡げ性も重要な特性として併せ持つ鋼板 が要求されて始めている。この要望に対し上述した特許文献2で提案したようなフェライ ト+マルテンサイトのDP鋼では、マルテンサイトとフェライトとの強度差が大きいこと から、穴拡げ性が劣るという問題を抱えている。

#### [0005]

【特許文献1】特開2000-345288号公報

【特許文献2】特願2003-239040号公報

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0006]

本発明は、上述した従来の問題を解決し、成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板およびその製造方法を工業的規模で実現することを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## [0007]

本発明者らは、成形性、めっき密着性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合組織高強度鋼板とその製造方法について鋭意検討した結果、DP鋼において、鋼成分の最適化、すなわち、Si量の低減、A1を代替元素とすることで溶融亜鉛めっきの密着性を向上させ、しかもSiとA1の関係式を特定すると共にC,Mnの添加量を制限することで強度と伸びの双方に優れる材質特性を持たせることができ、加えて溶融亜鉛めっき工程後に、必要な加熱処理を施すことで、穴拡げ性や脆性に安定した材質が得られることを見いだした。このような技術思想により設計された鋼板は、降伏応力の低いDP鋼において、従来の残留オーステナイト鋼に準ずるフェライトと面積率で5%以上60%以下の焼戻しマ

ルテンサイトを主体とした金属組織とすることで、これまで以上の伸びが確保でき、穴拡 げ性に優れる溶融亜鉛めっきに最適なDP組織を得ることができることを見いだした。

## [0008]

更に、本発明においては、遅れ破壊や二次加工脆性の問題が生じないように、不可避的に含まれる5%以下の残留オーステナイトを許容しても構わない。本発明は上述した技術思想に基づくもので、その要旨は次の通りである。

- (1) 質量%で、 $C:0.01\sim0.3\%$ 、 $Si:0.005\sim0.6\%$ 、 $Mn:0.1\sim3.3\%$ 、 $P:0.001\sim0.06\%$ 、 $S:0.001\sim0.01\%$ 、 $Al:0.01\sim1.8\%$ 、 $N:0.0005\sim0.01\%$ を含有し、残部Fe および不可避的不純物からなり、金属組織がフェライトと面積率で5%以上60%以下の焼戻しマルテンサイトからなることを特徴とする成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板
- (2) 前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、質量%で、更に、 $Mo:0.05\sim0.5$ %、 $V:0.01\sim0.1\%$ 、 $Ti:0.01\sim0.2\%$ 、 $Nb:0.005\sim0.05$ %、Cu:1.0%以下、Ni:1.0%以下、Cr:1.0%以下、 $Ca:0.0003\sim0.005%$ 、 $REM:0.0003\sim0.005%$ 、 $B:0.0003\sim0.005%$   $Cu:0.0003\sim0.005%$   $Cu:0.0003\sim0.0003$   $Cu:0.0003\sim0.0003$  Cu:0.0003 C
- (3) 更に、前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、A1を質量%で、 $0.25\sim1.8$ %の範囲で、Si, A1の質量%と、狙いの引張強度(TS)が下記1式を満足することを特徴とする(1)または(2)記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板。
- (0.0012×[TS 狙い値] -0.29-[Si])/1.45<A1<1.5 -3 ×[Si]・・・ 1式 [TS 狙い値] :鋼板の引張強度設計値(MPa)、[Si]:Si質量%、Al:Al質量 %
- (4) 質量%で、C:0.01~0.3%、Si:0.005~0.6%、Mn:0.1~3.3%、P:0.001~0.06%、S:0.001~0.01%、A1:0.01~1.8%、N:0.0005~0.01%を含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなるスラブを熱延後冷延し、溶融亜鉛めっき加熱工程にてAc1~Ac3+100℃の温度に加熱し、30秒~30分保持後、1℃/s以上の冷却速度で450~600℃の温度に冷却し、次いでこの温度で溶融亜鉛めっき処理を施し、その後1℃/s以上の冷却速度でマルテンサイト変態点以下の温度まで冷却した後、200℃以上500℃以下の温度に1秒~5分保持した後、5℃/s以上の冷却速度で100℃以下まで冷却することによりフェライトと面積率で5%以上60%以下の焼戻しマルテンサイトからなる金属組織を有することを特徴とする成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。
- (5) 前記溶融亜鉛めっき処理後に、合金化処理を施すことを特徴とする(4) 記載の成 形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。
- (6) 前記亜鉛めっき層または合金化亜鉛めっき層上に、更に、クロメート処理、無機皮膜処理、化成処理、樹脂皮膜処理の何れか1種または2種以上の後処理を施すことを特徴とする(4)または(5)記載の成形性および穴拡げ性に優れた 溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。
- (7) 前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、質量%で、更に、 $Mo:0.05\sim0.5$ %、 $V:0.01\sim0.1$ %、 $Ti:0.01\sim0.2$ %、 $Nb:0.005\sim0.05$ %、Cu:1.0%以下、Ni:1.0%以下、Cr:1.0%以下、 $Ca:0.0003\sim0.005$ %、 $REM:0.0003\sim0.005$ %、 $B:0.0003\sim0.002$ %のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする  $(4)\sim(6)$  の何れかの項に記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。
- (8)更に、前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、Alを質量%で、 $0.25\sim1.8$ %の範囲で、Si, Alの質量%と、狙いの引張強度(TS)が下記1式を満足すること

を特徴とする  $(4) \sim (7)$  の何れかの項に記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

(0.0012×[TS 狙い値] -0.29-[Si])/1.45< A l <1.5 -3 ×[Si]・・・ l 式 [TS 狙い値] :鋼板の引張強度設計値(M P a)、[Si]: S i 質量%、A l :A l 質量 %

- (9) 前記冷延から溶融亜鉛めっき加熱工程の間に、Ni, Fe, Co, Sn, Cu のうちの1種または2種以上のプレめっきを鋼板片面当たり0.01~2.0  $g/m^2$  施すことを特徴とする(4)~(8)の何れかの項に記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。
- (10)前記プレめっきの前に鋼板を酸洗処理を施すことを特徴とする(9)記載の成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

#### 【発明の効果】

## [0009]

本発明によれば、自動車部品等に使用される成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板を提供することが可能となる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0010]

先ず、本発明に規定する溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の成分および金属組織の限定理 由について説明する。

#### $[0\ 0\ 1\ 1]$

Cは、強度確保とマルテンサイト組織の安定化の基本元素として必須の成分である。 C が 0.01%未満では強度が確保できず、またマルテンサイト相が形成されない。一方、 0.3%を超えると、強度が上がり過ぎ、延性が不足すると共に溶接性が劣化する。従って、Cの範囲は  $0.01\sim0.3\%$ 、好ましくは  $0.03\sim0.15\%$ である。

## [0012]

Sit、強度と延性を確保するために添加される元素であるが、0.6%を超える添加により溶融亜鉛めっき性が劣化する。このため、Siの範囲は $0.005\sim0.6\%$ とし、更に溶融亜鉛めっき性を重視する場合には0.1%以下が好ましい。

#### [0013]

Mnは、強度確保の観点から添加が必要であることに加え、炭化物の生成を遅らせる元素であり、オーステナイトの生成に必要な元素である。Mnが 0.1 %未満では強度が満足されない。また、Mnが 3.3 %を超える添加ではマルテンサイトが増加し過ぎ強度上昇を招くと共に強度にバラツキが大きくなる他、延性が不足し工業材料として使用できない。このため、Mnの範囲は  $0.1 \sim 3.3$  %とした。

## [0014]

Pは、鋼板の強度を上げる元素として必要な強度レベルに応じて添加するが、添加量が多いと粒界に偏析するため局部延性を劣化させ、同時に溶接性をも劣化させるので、Pの上限値は0.06%とした。一方、Pの下限は精錬のコストアップを回避するため0.01%とした。

#### [0015]

また、Sは、MnSを生成することで局部延性、溶接性を劣化させる元素であり、鋼中に存在しない方が好ましい元素であるため上限を0.01%としたが、下限は精錬のコストアップを回避するため0.001%とした。

## [0016]

A1は、フェライト生成を促進させるために必要な元素であり、延性向上に有効であり、かつ多量の添加でも溶融亜鉛めっき性を阻害することはなく、しかも脱酸元素としても作用する。従って、延性向上の観点からA1は0.01%以上含有させる必要があるが、A1を過度に添加しても上記効果は飽和し、却って鋼を脆化させると同時に溶融亜鉛めっき性を低下させるため、その上限1.8%とした。鋼板強度を確保する観点から0.25%以上1.8%以下の添加が好ましい。

#### [0017]

Nは、不可避的に含まれてくる元素であるが、多量に含有する場合には時効性を劣化させるのみならず、A1N析出量が多くなってA1添加の効果を減少させるので 0.01%以下の含有が望ましい。また、不必要にNを低減することは製鋼工程でのコストが増大するので、0.005%以上に制御することが好ましい。

### [0018]

本発明において、更に高い強度を必要とする場合、めっき密着性改善のためにSiの代替として多量にAlを添加する場合には、特に $0.25\% \le Al \le 1.8\%$ の場合に、Al、SiとTSバランスを次の1式の範囲にすることで十分なフェライトを確保することができ、一層の溶融亜鉛めっき性と延性の両方が確保できる。

(0.0012×[TS 狙い値] -0.29-[Si])/1.45<A1<1.5 -3 ×[Si]・・・ 1式 ただし、上記1式で、[TS 狙い値] は鋼板の引張強度設計値(MPa)、[Si]はSi質量%、A1はA1質量%を意味するものである。

## [0019]

更に、本発明では上記成分に加え、更に、Mo:0.05~0.5%、V:0.01~0.1%、Ti:0.01~0.2%、Nb:0.005~0.05%、Cu:1%以下、Ni:1%以下、Cr:1%以下、Ca:0.0003~0.005%、REM:0.0003~0.005%、B:0.0003~0.002%のうちの1種または2種以上を添加することができる。

## [0020]

Moは、鋼板の強度と焼入れ性に効果があり、0.05%未満ではMo特有の焼入れ性の効果が発揮できず、十分なマルテンサイトが形成されず強度が不足する。一方、0.5%以上の添加はフェライト生成を抑制し延性を劣化し、同時にめっき性をも劣化させるので 0.5%を上限とした。

## [0021]

## [0022]

本発明において、鋼板の組織をフェライトとマルテンサイトの複合組織とする理由は強度・延性バランスに優れた鋼板を得るためである。フェライトとはポリゴナルフェライト、ベイニティックフェライトを指す。なお、焼鈍後の冷却により、一部ベイナイトが生成しても構わない。なお、オーステナイトが残存すると2次加工脆化や遅れ破壊性が悪化するため不可避的に残存する堆積率で5%以下の残留オーステナイトを許容するが実質的には残留オーステナイトを含まない方が好ましい。

#### [0023]

更に、本発明においては、溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の金属祖期において最大の特徴は、鋼中に面積率で5%以上60%以下の焼戻しマルテンサイトを有することである。この焼戻しマルテンサイトは、溶融亜鉛めっき処理後の冷却過程で生成したマルテンサイトがマルテンサイト変態点以下の冷却後、200~500℃の加熱処理により焼戻され焼戻しマルテンサイト組織となる。ここで、焼戻しマルテンサイトの面積率が5%未満では組織間の硬度差が大きくなり過ぎて穴拡げ率の向上が見られず、一方、60%超では鋼板強度が低下し過ぎるため焼戻しマルテンサイトの面積率は5%以上60%以下とした。更に、残留オーステナイトを5%以下として遅れ破壊や2次加工脆化の問題が生じないようにし、実質的にフェライトとマルテンサイトと焼戻しマルテンサイト組織を主相となり鋼板中にバランスよく存在することにより加工性と穴拡げ率が改善されるものと考えられる

。なお、溶融亜鉛めっき処理後にマルテンサイト変態点温度以下まで冷却した後、加熱・ 焼戻処理するのは、めっき前ではめっき工程により更に焼戻されてしまい、所望の焼戻し マルテンサイト量を得られないためである。

#### [0024]

次に、本発明による溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法について説明する。本発明による溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の素材は上述した鋼成分組成を含むスラブを通常の熱延工程を経て製造された熱延鋼板を酸洗し、冷延後、連続溶融亜鉛めっきラインの加熱工程にて $Ac_1 \sim Ac_3 + 100$   $\mathbb C$ の温度範囲で焼鈍される。この場合、焼鈍温度が $Ac_1$  未満の温度では鋼板組織が不均一になり、一方、 $Ac_3 + 100$   $\mathbb C$  を超える温度ではオーステナイトが粗大化し、フェライト生成が抑制され延性が低下する。経済的観点からは上限の温度は900  $\mathbb C$  以下が望ましい。また、上記焼鈍における保持時間は層状組織を乖離するために30  $\mathbb C$  以上30  $\mathbb C$  以上1 の分超の保持時間は前記効果が飽和し、生産性が低下する。このようにして焼鈍された鋼板は次いで冷却されるが、この冷却に際しては、 $\mathbb C$  に、以上、好ましくは20  $\mathbb C$  /  $\mathbb C$  以上の冷却速度で450  $\mathbb C$  600  $\mathbb C$  に際しては、 $\mathbb C$  が引温度が600  $\mathbb C$  超では鋼板中にオーステナイトが残留し易くなると共に、二次加工性、遅れ破壊性が劣化する。一方、450  $\mathbb C$  未満では、この後の溶融亜鉛めっき処理に対して温度が低くなり過ぎ、めっき処理に支障をきたすことになる。なお、冷却速度は  $\mathbb C$  /  $\mathbb C$  以上、好ましくは  $\mathbb C$  の  $\mathbb C$  以上とする。

## [0025]

このようにして焼鈍を施され、冷却された鋼板は、溶融亜鉛めっき処理の間で300~500℃の温度で60秒~20分保持する過時効処理を施しても差し支えない。この過時効処理はしない方が好ましいが、前述した条件程度の過時効処理であれば材質に大きな影響を与えることはない。

## [0026]

このようにして処理された鋼板は、次いで溶融亜鉛めっき処理が施されるが、このめっき処理は通常行われているめっき条件で差し支えない。溶融亜鉛めっき浴の温度は従来から適用されている条件でよく、例えば、 $440\sim500$  Cという条件が適用できる。また、溶融金属としては、亜鉛が主体であれば不可避的にPb,Cd,Ni,Fe,Al,Ti,Nb,Mn等を含有してよい。更に、めっき層の品質等を向上させるためにめっき層がMg,Ti,Mn,Fe,Ni,Co,Alを所定量含有していてもよい。また、溶融亜鉛めっき量としては鋼板片面当たり $30\sim200$  g/m² とすることで種々の用途に適用することができる。なお、本発明においては、上記溶融亜鉛めっき処理後に合金化処理を施して合金化溶融亜鉛めっき鋼板として差し支えない。この場合、合金化処理条件としては $470\sim600$  Cとすることで合金化溶融亜鉛めっき層内のFe 濃度が適正化され、例えば、Feがmass%で $7\sim15$ %に制御できる。

## [0027]

上記溶融亜鉛めっき処理後、或いは合金化溶融亜鉛めっき処理後、鋼板はマルテンサイト変態点温度以下まで冷却して鋼板内にマルテンサイト組織を生成させる。マルテンサイト変態点Ms は、Ms ( $\mathbb{C}$ ) =  $561-471\times C(\%)-33\times Mn(\%)-17\times Ni(\%)-17\times Cr(\%)-21\times Mo(\%)$  で求められるが、Ms ( $\mathbb{C}$ ) 以上ではマルテンサイトが生成しない。また、前記冷却における冷却速度は 1  $\mathbb{C}$ /s 以上が好ましい。確実にマルテンサイト組織を得るためには 3  $\mathbb{C}$ /s 以上の冷却速度が好ましい。

#### [0028]

このように処理された鋼板は、次いで200 C以上500 C以下の温度で1 秒~5 分間保持された後、5 C/s以上の冷却速度で100 C以下の温度まで冷却される。この加熱処理において、200 C未満の温度では焼戻しが起こらず、組織間の硬度差が大きくなり穴拡げ率の向上が認められず、一方、500 C超では焼戻しされ過ぎて強度が低下する。この加熱工程は、連続溶融亜鉛めっきラインに連設されたもので、別のラインでも構わないが、連続溶融亜鉛めっきラインに連設されたラインの方が生産性の観点からは好ましい。また、前記保持時間が1 秒未満では焼戻しが殆ど進展しないか不完全な状態となり穴拡

げ率の向上が認められない。また 5 分を超えると焼戻しは殆ど終了しているためにこれ以上の時間では効果は飽和する。更に、加熱後の冷却は、所定の焼戻しマルテンサイト量を維持するために 5  $\mathbb{C}/s$  以上、好ましくは 1 5  $\mathbb{C}/s$  以上の冷却速度で冷却される。

## [0029]

なお、本発明においては、耐食性を向上させるために、上述のような工程で製造された 溶融亜鉛めっき鋼板、或いは合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表層にクロメート処理、無機皮 膜処理、化成処理、樹脂皮膜処理の何れか1種または2種以上の後処理を施すこともでき る。

## [0030]

更に、本発明では、冷延後から溶融亜鉛めっき加熱工程の間で、Ni, Fe, Co, Sn, Cu のうちの1 種または2 種以上を鋼板片面当たり0.  $01 \sim 2$ . 0 g/ $m^2$  、好ましくは0.  $1 \sim 1$ . 0 g/ $m^2$  のプレめっきを施すことが好ましい。プレめっきの方法は電気めっき、浸漬めっき、スプレーのよるめっきの何れも方法でも採用できる。めっち活き量は0. 0 1 g/ $m^2$  未満ではめっきによる密着性向上の効果が得られず、2. 0 g/ $m^2$  超ではコストがかかることから鋼板片面当た0 0  $1 \sim 2$ . 0 g/ $m^2$  とした。お、上記プレめっき前に酸洗処理を施してもよい。この酸洗処理で鋼板表面を活性化し、プレめっきのめっき密着性を向上させることもできる。更に、連続焼鈍工程で酸洗処理を適大ののかっき密着性を改善することで、めっき密着性を改善する手段も効果的である。酸洗は、塩酸、硫酸など従来から適用されているものでよく、の手段も効果的である。酸洗は、塩酸、硫酸など従来から適用されているものでよく、ほ前、 $2 \sim 2$  0%の酸洗液濃度で、2 0  $\sim$  90  $\sim$  0  $\sim$ 

#### [0031]

更に、めっき密着性を向上させるために、めっき前の鋼板表層近傍に内部酸化層や粒界酸化物を生成させてMn, Siの表面濃化を防止したり、溶融亜鉛めっき加熱工程の入側の清浄設備にて研削ブラシによる表面研削を行うことも好ましい。

#### 【実施例1】

#### [0032]

表1に示した成分組成を有する鋼を真空溶解炉にて溶解・鋳造した鋼スラブを1200  $\mathbb{C}$ に再加熱後、熱間圧延において880  $\mathbb{C}$ の温度で仕上げ圧延を行い熱延鋼板とした後、冷却し、600  $\mathbb{C}$ の温度に1時間保持することで熱延の巻き取り熱処理を再現した。得られた熱延鋼板を研削によりスケール除去し、70%の圧下率で冷間圧延を施し、その後連続焼鈍シミュレーターを用い、800  $\mathbb{C}$ の温度に加熱後、その温度に100  $\mathbb{C}$ 間 保持する連続焼鈍を行い、引き続き  $5\mathbb{C}/s$   $\mathbb{C}$ 0  $\mathbb{C}$ 1  $\mathbb{C}$ 2  $\mathbb{C}$ 3  $\mathbb{C}$ 3  $\mathbb{C}$ 4  $\mathbb{C}$ 6  $\mathbb{C}$ 6  $\mathbb{C}$ 7  $\mathbb{C}$ 7  $\mathbb{C}$ 8  $\mathbb{C}$ 9  $\mathbb{C}$ 9

- (1) 比較例: その後、10℃/sにて常温まで冷却。
- (2) 本発明例:その後、10℃/sにてマルテンサイト変態点以下まで冷却後、300 ℃の温度で60秒の加熱を行い、次いで20℃/sの冷却速度で100℃以下まで冷却。

## [0033]

その結果を表2、表3に示した。

## [0034]

なお、表2、表3において示す引張強度(TS)、穴拡げ率、金属組織、めっき密着性、めっき外観、合格判定は以下に記述する通りである。

- ・引張強度:JIS5号引張試験片のL方向引張にて評価した。
- ・穴拡げ率:日本鉄鋼連盟規格、JFS T1001-1996穴拡げ試験方法を採用。
- $10\,\mathrm{mm}\,\phi$ の打ち抜き穴(ダイ内径 $10.3\,\mathrm{mm}$ 、クリアランス12.5%)に頂角 $60\,\mathrm{mm}\,\phi$ の円錐ポンチを打ち抜き穴のバリが外側になる方向に $20\,\mathrm{mm}\,\phi$ minで押し拡げ成形する。

## [0035]

穴拡げ率:  $\lambda$  (%) = {(D-D<sub>0</sub>)/D<sub>0</sub>} × 100

D: 亀裂が板厚を貫通したときの穴径 (mm)

D<sub>0</sub> :初期穴径(mm)

・金属組織:光学顕微鏡での観察、およびフェライトはナイタールエッチング、マルテン サイトはレペラーエッチングにて観察。

[0036]

焼戻しマルテンサイト面積率の定量化はレペラーエッチングで試料を研磨(アルミナ仕上げ)し、腐食液(純水、ピロ亜硫酸ナトリウム、エチルアルコール、ピクリン酸の混合液)に10秒間浸漬後、再度研磨し、水洗後この試料を冷風にて乾燥させ、その後、試料の組織を1000倍にて100 $\mu$ m×100 $\mu$ mの領域をルーゼックス装置により面積測定して焼戻しマルテンサイトの面積%を決定した。表2、表3では、この焼戻しマルテンサイト面積率を焼戻しマルテンサイト面積%とした。

・めっき密着性:60°V曲げ試験で曲げ部のめっき剥離状況から評価。

[0037]

◎:めっき剥離小 (剥離幅3 mm未満)

〇:実用上差し支えない程度の軽微な剥離

(剥離幅3mm以上7mm未満)

△:相当量の剥離が見られるもの

(剥離幅7mm以上10mm未満)

×:剥離が著しいもの (剥離幅10mm以上)

めっき密着性は◎、○を合格とした。

・めっき外観:目視観察

◎:不めっきやムラがなく均一外観

○:不めっきがなく実用上差し支えない程度の外観ムラ

△:外観ムラが著しいもの

×:不めっきが発生、かつ外観ムラが著しいもの

めっき外観は◎、○を合格とした。

·合格:TS≥540MPa、TS×El≥18,000

穴拡げ率:TS<980MPa・・・50%以上を合格

TS≥980MPa···40%以上を合格

[0038]

【表1】

区分子	<b>米林昭市公</b>	大帝阳亦分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	<b>本来归成为</b> <b>于英丽是公</b>	<b>未発明的公</b>	大学品的大	大学 明 市 介	大年明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本条明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本発明成分	本先明成分	本常出成分	开数既分割	日本文文/ 日本年/大学	THE TOTAL	LAXAX.7 171	L KM 20 0	見なががれ	10000000000000000000000000000000000000	比較成分例	比較成分例	
ZE.	1	+					†	1	1	0,000		T																									0000	0.0030								
В								1		1	0100	2																											0,00	0.0010						
g													0.0030																									0000	O. 603							
င်															090.0																										1	100	0. 023			
N.																	0.010	⊢		-		1			<u> </u>		-			-	-					0.040		0.025			$\downarrow$	1	-	+	+	
ਡੋ													1		1		0.010			1	1	1	-		1	-			1	1	1	$\downarrow$			L	0.030		0.020			4			1	<del> </del>	
₽		9	3 5 5															L						000	0: 020	1	-	1	1		$\downarrow$		1	1			_		-	0.027	<u> </u>		0.023	1	1	
Ţ			9	3	İ																						080	3							0.045				Н	0.022	Ц			$\downarrow$	1	
>																												050	3				0 050	3					0.020					1	$\downarrow$	
Q <u>F</u>									0.180										9	2 6		0.270				000	7.00		0.00	0. Z/Q					0 150						0.072					
AI	0.033	0.050	0.810	986	0.430	0.930	0.300	0.970	0.900	0.550	- 140	1.050	0.50	0,810	9 6	96	3 5	000	3 6	0.380	2 2 2 2 3 3 3 3			3 G	0.850	200	200	200	3	3	0.910	0.087	71/0	0.013	0.279	100		⊢	0	Ö		0.	Ö	-	+	2.010
z	0.0050	0.0060	0.0070	0.0100	0.0030	0.0030	0.0080	0.0030	0.0080	0.0050	0.0050	0.0030	0.0070	O 6	0.0020	0.00	900	3 6	200	0000	0.000	0.00	0.0030	0.0020	0000	0.000	333	0600	0.0020	0.0080	0.0080	0.0029		0.000	0 000		┺	0	╄	1	Ö	0.000	Ö	$\rightarrow$	3	0.0030
S	0.004	0.003	0.005	000	200	0.00	0.002	0.007	0.002	0.003	0.004	0.001	0.006	286 0	000	0.00	0000		۶	٦ļ٩			_1	_1	1	_1	عاد		2	_	9	_	_	38	> <		4	jo	-	Ö	-	0.003	o	$\rightarrow$	٥	_
a	0.022	0.012	0.032	0.083	0.016	0.029	0.039	0.056	0.033	0.037	0.016	0.040	0.00	0.002	0.03	0.0	0.016	3 S	70.0	0.033	0.0g	9 99	0.029	0.025	_	_	_	_	_	_	_		_	_	_	_	_	_	0.056	_	т-			0.011		
4	1.96	2.21	1.31	2,35	2.87	2.78	233	2.06	₩-	ļ	Н	2.93	-	-	2.64	-	0 9	2	-	8 0		0.92	긔	-		-	-+	-+		-		2.09	-		-1-	7 0	+	+	-	┿	+-	╫┈	-	0.15	-+	-
:5:	0.102	0.081	0.176	0.112	0.074	0.186	9	0.171	0.160			0.081	_	_	0.122		-	-	-	-	-	_		Ö	_		_	_	_	0. 233	_	0.247	_	_	-	0.093		0 113	-	┿	+	+-	-	<del></del>	-	—₹
C	0.032	0.048	0.018	0.018	0.027	0.030	0 0	0.058	0.058	0.071	0.082	0.082	0.093	o 8	0 12 0	0.120	0.13	5 5	0 5	0.144	0.142	0.147	0.150	0.210	0.235	0.122	0.152	0. 150	0.210	0.250	0.289	0.095	0.70	0.261	0.300	000	0. 230	300	0 166	0.113	0.0	0.125	0.058	0.026	0.099	0. 130
\$ <del>}</del>	400	8	480	200	<u>중</u>	280	570	288	289	230	640	680	700	760	780	8	860	3	920	920	950	086	086	1280	1320	8	1188	1180	1200	1350	1480	780	8	130	1470	0/61	0/6	1570	S S	388	     	8	55	240	827	88
表1/成分	¥ ✓	m	ပ	Ω	ш	ا ر	-			¥	_	Σ	z	0	a	o	α	'n	_	)	>	×	×	>	7	₩	<b>8</b> 9	AG	₽	¥	¥	₽₽	¥	₹	₹	¥	₹	2	Ş	5 8	: Q	æ	AS.	ΑT	PΑ	₹

[0039]

# 【表2】

	_		1	T	٦	Τ	T	_	_			Γ	Γ	_	Γ	1	Γ	Γ	T	Τ	T	Τ	1	Τ	T	Τ	Ι		Ι	Τ	Ţ	Ι		I												- T				
区分		比较例	开发型	7500	兄校园	L XVIII	开数室	比較例	比較例	上較例	比較極	比较別	比較例	五百万里	比較例	化較少	日本例	五公山	11	五分野土	が発生	工作品		は大学	はなる	が大力	が大き		TAXE TAXE	17 X E	がませ	10 X	1120	を発する	が発生	1000	五日	比較	比較	比較	H-100	一比較	上数	比较	比較	日数	比較例	上班	日野	
名 い い い い い い い い い い い い い い い い い い い	9PR	0	0	٥	٥	0	0	0	0	þ	0	0	0	0	0	0	0	0	0			90	90	90	)(		k	k	)   	) (i	) )	k	k	×	k	c	c	c	c	c	©		10	   	Ю	0	0	þ	   `	
で い か が	松着在	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	pc	0	©	Œ	) (C	oc	)©	»(		)(	) 	×	o k	) )	ok	ok		)   	)   	) )	ok	k	k	k	k	×	k	k	k	×	*	10	K	ic		þ	þ	)    -	ا ،
大村工年	<u></u>	8	11	73	70	99	65	63	19	8	2	35	3 6	3 22	28	8 4	3 2	5 5	35	10	25	49	44	47	46	<del>2</del>	89	3/	48	န္တ	41	\$	3/	SS	4	76	38	318	55	3	5 6	17,7	; ¥	36	36	32	36	3 92	300	45
発展でから	24.58 18.08	, 25%	<b>65%</b>	\65%	% <u>C</u>	<b>45%</b>	\$2V	(5%	(A)	26	, He	300	200	200	, C.	P. C.	500	10°	ζζ. 23.	<b>45%</b>	<b>25%</b>	<b>5%</b>	(2%	<b>65%</b>	<b>\25%</b>	<b>65%</b>	%S	<b>42%</b>	<b>&lt;5%</b>	<b>&lt;5%</b>	<b>&lt;5%</b>	<b>\2</b> %	<b>&lt;5%</b>	<b>5%</b>	,5%	,2%	40) 10)	200 VEW	200	e C	(C)	(C)%	807 827	86)	80°	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	\000 \F\$		V.C.0	900
	(A) 共生紀	×	×	6	c	0	c	c	k	×	×	×	×	×	) 	ox	) )	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	0	×	×	×	×	× ;	×	×	×	×	2	×	   	ok H	) }	×	×
	(A) 式右辺	1 104	1 257	0.972	164	1.278	0 969	0 942	1 500	7 567	10.30	1.020	0.912	7.733	1.207	1.335	1.461	1.134	1. 248	1.056	1.359	1.374	1.272	1.152	1.134	1.179	1.041	0.972	0.675	1.146	1.179	0.603		0.942	0.759	0.822	0, 672	0. 633	0.315	-0.0/8 -0.0/8	0.894	1.161	-0.321 -0.321	1.251	0.545	O. 698	700		0.936	
	ΑI	0000	050	0 810	Ugo U	0.430	050	200	200	365	2,870	33 5	25	- 1 <del>4</del>	33	200	0.810	0, 730	0.870	1.000	1.110	0. 780	0.580	0.850	0.680	0.880	0.780	0.850	0.650	0.720	0.880	0.600	0.750	0.910	0.892	1.712	0.815		0.212	0. 106	1.778	0.462	0.422	0.527	1.247				000	010
e E	(A) 式左辺	190 0	0.00	970	127	198	199	300	0.133	C. 203	0. 162	0.170	0. 153	0, 268	0.307	0.341	0.420	0.361	0.404	0.393	0.512	0.532	0.534	0.506	0.527	0.537	0.754	0.771	0.397	0.695	0.703	0.587	0.757	0.897	0.275	0.290	0.545	0.817	0.827	0. 737	-0.083	1.021				0.261		0.147	0.266	
	TSXBL VIII (MPa)	/2 m/2 m/2 m/2	368	304	Ş Ç	200	3	200	260	5/0	280	580	590	640	680	700	760	780	88	840	006	920	950	950	980	980	1280	1320	950	1180	1180	1200	1350	1480	780	<u>8</u> 2	1130	1470	1570	1570	310	1570	980	880	1180	780	540	540	720	
	TSXEL	-																							18852										1788		1748	88	1805	1811	1112	1265	1723	1637	1259	1598	15556	1737	1665	
-	±8		4 2	45.9	3/. S	S0.5	25.0	33	32.5	31.9	30.9	31.2	29.9	30.1	28.7	27.2	24.8	23.2	9. K	5	2 2	, 2.	19.0	9 0	- 6	ر م	14.9	12 2	0 0	7 5	7 K	5 C.	13.4	12.2	22.5	20.9	15.1	12.2	11.4	11.3	33.2	7.8	17.5	18.5	10.2	20.1	26.5	31.2	22.2	
Ę	2 (€ 180° ≥	┪						-4	-	-	-	_	_		₩	•	-	-	•	-	-	+-	+-		_	_	_	-	_	Ŧ	_		Τ.	1	•			ŧ			1			3			587		E	
			4	n	اد	اد	Ш	L	၅	I		-	소	Ŀ	Σ	Z	0	1	c	,	٥	1			>	ŀ	4	1	12	<b>ξ</b>	2 5	2 5	2 4		, E		V	¥	¥	¥	*	N	Ş	Q	Q¥	¥	AS	A		2
	実験番号		-	2	3	4	2	9		80	6	10	-	12	13	4	¥.	9	2	9	0 0	96	26	7,0	776	3 8	7,4	33	976	17	9 6	67	3 5	5	45.	32	35	36	34	38	30	9	4	42	43	4	3	46	47	-

[0040]

【表3】

## [0041]

実施例1から分かるように、表3に記載した本発明例は表2記載した同じ実験番号の比較例に対し、焼戻しマルテンサイト量が増加したことにより穴拡げ性が向上しているのが分かる。また、1式を満たさない場合、合格条件は満足しているものの、他の同程度のT

Sの鋼種に比べ、伸びが悪く、その結果 $TS \times E1$ が低下する傾向にあることも分かる。 【実施例 2 】

## [0042]

表1に記載の本発明成分範囲のL、AA、AJの鋼を真空溶解炉にて溶解・鋳造した鋼スラブを1200 ℃に再加熱後、熱間圧延において880 ℃の温度で仕上げ圧延を行い熱延鋼板とした後、冷却し、600 ℃の温度に1 時間保持する巻取り熱処理を再現した。得られた熱延鋼板を研削によりスケール除去し、70%の圧下率で冷間圧延後、下記の実験1)~5 の条件のプレめっき、酸洗を実施し、

実験 1): (本発明例) 5 % 塩酸にて酸洗し、N i プレめっきを 0 . 5 g /  $m^2$  を実施。

実験 2 ):(本発明例)酸洗なしで、N i プレめっきを 0 . 5  $g/m^2$  を実施。

実験3): (比較例) 5%塩酸にて酸洗し、Niプレめっきを $0.005\,\mathrm{g/m^2}$  を実施

。 実験4): (比較例) 5%塩酸にて酸洗し、プレめっきなし。

実験5): (本発明例)酸洗なし、プレめっきなし。

## [0043]

その後、連続焼鈍シミュレーターを用い、800 Cの温度で100 秒間の焼鈍を行い、引き続き5 C/sの冷却速度で650 Cまでの冷却し、その後460 Cにて溶融亜鉛めっきを施し、520 Cの温度で合金化処理を行い、その後、10 C/sの冷却速度でマルテンサイト変態点以下まで冷却後、300 Cの温度で60 秒の加熱を行い、その後、20 C/sの冷却速度で常温まで冷却した。その後、E 下率1 %でスキンパス圧延を実施した。その結果を表4 に示した。

## [0044]

## 【表 4】

表4/酸洗、プレメッキ条件差

文 年 / 日文がい		. 1 21711		
実験番号	鋼種	めっき密着性	めっき外観	区分
1	L	0	0	本発明例
2	L	0	0	本発明例
3	L	Δ	×	比較例
4	L	×	×	比較例
5	L	0	0	本発明例
1	AA	0	0	本発明例
2	AA	0	0	本発明例
 3	AA	×	×	比較例
		×	×	比較例
	AA	0	0	本発明例
	<del></del>	0	0	本発明例
	AJ	0	0	本発明例
	AJ	×	×	比較例
	AJ	×	×	比較例
	AJ	0	0	本発明例
3 4 5 1 2 3 4 5	AA AJ AJ AJ	× O	× O	上較 本発明 本発明 本発明 上較

## [0045]

実施例2から分かるように、酸洗、プレめっき条件差では、実験1)、実験2)からプレめっきによりめっき密着性、めっき外観が大きく向上し、更にプレめっき前に酸洗があった方が好ましいことが分かる。また、実験3)によりプレめっきの量が少ないと効果がなく、更に実験4)により酸洗のみでは逆に悪化していることも分かる。酸洗のみの場合、却ってめっき密着性、めっき外観が悪化するのは、表面が活性化し過ぎたまま連続溶融

亜鉛めっきの加熱工程で加熱されるため、再度鋼板のSi, Mn等の酸化物が鋼板表面に発生してめっき性を悪化させるためと考えられる。

## 【書類名】要約書

【要約】

【課題】 成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板とその製造方法を提供する。

【選択図】 なし

特願2004-069368

出願人履歴情報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由] 住 所 新規登録

住 所 氏 名 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

新日本製鐵株式会社